

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. April 2002 (11.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/28527 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01J 23/42**,  
23/62, 37/02, C23C 18/44, 18/18, C01B 15/029, C07B  
31/00

(74) Anwälte: **KINZEBACH, Werner** usw.; Ludwigsplatz 4,  
67059 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/11347

(22) Internationales Anmeldedatum:  
1. Oktober 2001 (01.10.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 48 844.7 2. Oktober 2000 (02.10.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FISCHER, Martin**  
[DE/DE]; Elbinger Weg 1, 67071 Ludwigshafen (DE).  
**BUTZ, Thomas** [DE/DE]; Ida-Dehmel-Ring 6a, 68309  
Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,  
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,  
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CATALYSTS CONSISTING OF METAL OF THE PLATINUM GROUP BY MEANS  
OF ELECTROLESS DEPOSITION AND THE USE THEREOF FOR THE DIRECT SYNTHESIS OF HYDROGEN PEROXIDE

**WO 02/28527 A1** (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PLATINMETALL-KATALYSATOREN DURCH STROMLOSE  
ABSCHIEDUNG UND DEREN VERWENDUNG ZUR DIREKTSYNTHESE VON WASSERSTOFFPEROXID

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing catalysts by depositing at least one metal of the platinum group on  
a non-porous, non-metallic carrier without using an electric current. The invention also relates to the catalysts obtained according to  
the inventive method, the use of said catalysts for synthesising hydrogen peroxide from the elements and for hydrogenating organic  
compounds, and a method for producing hydrogen peroxide using said catalysts.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren durch stromloses Ab-  
scheiden wenigstens eines Platinmetalls auf einem nichtporösen nichtmetallischen Träger, die nach diesem Verfahren erhältlichen  
Katalysatoren, die Verwendung der Katalysatoren zur Synthese von Wasserstoffperoxid aus den Elementen, zur Hydrierung von  
organischen Verbindungen sowie ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid unter Verwendung dieser Katalysatoren.

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PLATINMETALL-KATALYSATOREN DUCH STROMLOSE  
ABSCHIEDUNG UND DEREN VERWENDUNG ZUR DIREKTSYNTHESE VON WASSERSTOFFPEROXID

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren durch stromloses Abscheiden wenigstens eines Platinmetalls auf einem nichtporösen nichtmetallischen Träger, die nach diesem Verfahren erhältlichen Katalysatoren, die Verwen-  
10 dung der Katalysatoren zur Synthese von Wasserstoffperoxid aus den Elementen und zur Hydrierung von anorganischen und organischen Verbindungen sowie ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid und ein Verfahren zur katalytischen Reduktion unter Verwendung dieser Katalysatoren.

15

Katalysatoren, die als katalytisch aktive Substanzen Platinmetalle enthalten, finden in vielfältiger Form Verwendung und haben große technische Bedeutung, z. B. bei der Reduktion bzw. Hydrierung organischer Verbindungen und in der katalytischen Reinigung  
20 von Abgasen aus Industrie und Verkehr.

Für technische Anwendungen verwendet man nach Möglichkeit geträgerte Platinmetallkatalysatoren, die nur geringe Mengen der teuren Edelmetalle auf meist katalytisch inaktiven Trägermaterialien  
25 mit einer großen Oberfläche, wie z. B. Kohle, Aluminiumoxid, Siliciumoxid, keramischen oder anderen mineralischen Trägern, aufweisen. Das Aufbringen der katalytisch aktiven Metalle auf solche porösen Träger erfolgt meist durch Tränken bzw. Imprägnieren der Träger mit Lösungen von Salzen oder metallorganischen Verbindun-  
30 gen des katalytisch aktiven Metalls und anschließendes Immobilisieren durch Ausfällen, Hydrolysieren, Tempern, Calcinieren und/oder Formieren.

Die EP-A-0 875 235 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von geträgerten Edelmetallkatalysatoren auf porösen oxidischen Trägern durch stromlose Abscheidung von Edelmetallen aus wässrigen  
35 Lösungen mit Reduktionsmitteln und in Gegenwart von Komplexbildnern.

Die unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung P 199 15 681.6 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von geträgerten Platinmetallkatalysatoren auf metallischen Trägern durch stromlose Ab-  
40 scheidung eines Platinmetalls aus wässriger Lösung in Gegenwart wenigstens eines Reduktionsmittels und wenigstens eines Komplexbildners.  
45 bildners.

## 2

Die DE-A-44 12 463 beschreibt die Verwendung einer Palladiumkolloid-Lösung, enthaltend mindestens ein Reduktionsmittel und mindestens ein Schutzkolloid sowie zusätzlich mindestens ein Edelmetall oder eine Edelmetallverbindung, zur Vorbehandlung elektrisch  
5 nicht leitender Substratoberflächen vor ihrer Metallisierung mit einer Metallisierungslösung. Die Abscheidung wenigstens eines Platinmetalls auf einem nichtporösen nichtmetallischen Träger wird nicht beschrieben. Dieses Dokument enthält auch keine Lehre zur Herstellung von Katalysatoren.

10

Die US 5,082,647 beschreibt ein Verfahren zur Direktsynthese von Wasserstoffperoxid, wobei ein Katalysator eingesetzt wird, der wenigstens ein Metall der VIII. Nebengruppe auf einem hydrophoben Träger umfasst. Als hydrophobe Trägermaterialien werden dabei un-  
15 ter anderem Styrol-Divinylbenzol-Copolymere, Homo- und Copolymere des Ethylens und Propylens, hydrophobisiertes Siliciumdioxid, Polytetrafluorethylen, fluorierter Kohlenstoff und Kohlenstoff der durch Behandlung mit einem Silan oder mit Fluor hydrophobisiert wurde, genannt. Der hydrophobe Träger weist dabei eine Oberfläche  
20 von mindestens 50 m<sup>2</sup>/g auf.

Die WO-A-99/32398 beschreibt ein Verfahren zur Direktsynthese von Wasserstoffperoxid, wobei auch Katalysatoren auf Trägern mit geringen BET-Oberflächen von vorzugsweise weniger als 1 m<sup>2</sup> pro ml  
25 Reaktorvolumen zum Einsatz kommen sollen. Dabei werden als Trägermaterialien nichtporöse Nichtmetalle, wie Glas, Quarz und organische Polymere vorgeschlagen. Zur Herstellung der Katalysatoren wird pauschal auf die Offenbarung der EP-A-0 878 235, US 5,338,531 und auf J.R. Kosak "A new novel fixed bed catalyst  
30 for the direct combination of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", Chem. Ind. (Dekker), 1995, Band 62, Catalysis of Organic Reactions, verwiesen. In keiner der zitierten Literaturstellen wird jedoch die Herstellung von Katalysatoren auf nichtmetallischen porenfreien Trägern beschrieben. Nach dem Ausführungsbeispiel der WO-A-99/32398 wird  
35 zur Herstellung eines Katalysators nicht vorbehandelte Glaswolle mit Palladiumchlorid und Hexachloroplatinsäure imprägniert und die Metalle anschließend bei 300 °C mit Wasserstoff reduziert. Bei der anschließenden Herstellung von Wasserstoffperoxid mit diesem Katalysator in der Gasphase werden nur äußerst geringe Raum-Zeit-  
40 Ausbeuten von etwa 5 g/l x h erzielt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung verbesserter Nichtmetall-geträgerter Platinmetallkatalysatoren zur Verfügung zu stellen. Dabei soll vor-  
45 zugsweise eine möglichst vollständige Abscheidung des teuren Platinmetalls und/oder eine gute Haftung des Edelmetalls auf dem Nichtmetallträger gewährleistet werden. Weiterhin sollen die Ka-

## 3

talysatoren bevorzugt eine hohe katalytische Aktivität und Selektivität bei Hydrierungen, insbesondere bei der Direktsynthese von  $H_2O_2$  aus Wasserstoff und Sauerstoff, aufweisen. Vorzugsweise sollen sich die Katalysatoren durch verbesserte Standzeiten auszeichnen.

Überraschenderweise wurde die Aufgabe gelöst durch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Katalysatoren, die wenigstens ein Platinmetall auf einem nichtporösen nichtmetallischen Träger umfassen, wobei man zunächst den Träger aktiviert und anschließend auf dem so vorbehandelten Träger wenigstens ein Platinmetall stromlos abscheidet. Zur stromlosen Abscheidung wird ein wässriges Medium, das wenigstens eine Verbindung oder einen Komplex eines Platinmetalls und wenigstens ein Reduktionsmittel umfasst, mit dem Träger in Kontakt gebracht. Im Gegensatz zu aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren besitzen die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren ausgezeichnete Katalysatoreigenschaften. Zudem ist eine im Wesentlichen quantitative Abscheidung des Platinmetalls aus der Lösung erreichbar. Überraschenderweise wird auch auf den eingesetzten nichtporösen nichtmetallischen Trägern eine gute Haftung der Platinmetalle erzielt. So besitzen die erfindungsgemäß erzeugten katalytischen Beschichtungen selbst bei starker mechanischer Beanspruchung, wie sie z. B. bei der Wasserstoffperoxidsynthese auftritt, hohe Abriebfestigkeit. Auch nach längerem Betrieb ist in der Regel dabei keine mechanische Ablösung festzustellen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, der wenigstens ein Platinmetall auf einem nichtporösen nichtmetallischen Träger umfasst, wobei man

- a) gegebenenfalls die Oberfläche des Trägers aufräut,
- b) den, gegebenenfalls oberflächlich aufgerauten, Träger aktiviert, indem man ihn vorzugsweise mit einem Reduktionsmittel und einem Salz eines Platinmetalls behandelt,
- c) auf dem gemäß Schritt b) behandelten Träger wenigstens ein Platinmetall stromlos abscheidet, wobei man ein wässriges Medium, das wenigstens eine Verbindung oder einen Komplex eines Platinmetalls und wenigstens ein Reduktionsmittel umfasst, mit dem Träger in Kontakt bringt, und
- d) gegebenenfalls den in Schritt c) erhaltenen Katalysator formiert.

Erfindungsgemäß wird zur Katalysatorherstellung ein nichtporöser Träger eingesetzt. Unter einem nichtporösen Träger wird dabei ein Träger mit einem durch Quecksilber-Porosimetrie (Hg-Porosimetrie) bestimmten Porenvolumen von höchstens 1,0 ml/g, vorzugsweise  
5 höchstens 0,1 ml/g und besonders bevorzugt höchstens 0,05 ml/g verstanden. Der Anteil des Porenvolumens am Gesamtvolumen des Trägerwerkstücks beträgt vorzugsweise höchstens 2 %, bevorzugt höchstens 0,5 %.

- 10 Die erfindungsgemäß eingesetzten Träger weisen vorzugsweise eine BET-Oberfläche von höchstens 5 m<sup>2</sup>/g, insbesondere höchstens 0,2 m<sup>2</sup>/g auf.

Vorzugsweise ist der als Träger eingesetzte nichtmetallische  
15 Werkstoff ausgewählt unter mineralischen Werkstoffen, Kunststoffen und Mischungen und Kombinationen davon.

- Der Ausdruck "mineralischer Werkstoff" umfasst vorliegend ganz allgemein nichtmetallische anorganische Werkstoffe, wie natürli-  
20 che und synthetische Mineralien, Gläser, Keramiken etc. Vorzugsweise wird als mineralischer Werkstoff ein Glas eingesetzt. Bevorzugt sind Gläser aus geschmolzenem Siliciumdioxid oder geschmolzenem Quarz sowie Gläser auf Basis von Alkali-, Erdalkali-, Boro-, Alumino- und Bleisilicat. Bevorzugte mineralische Träger-  
25 materialien sind weiterhin auch Borat-, Phosphat-, Germanat-, Chalkogenid- und Halogenidgläser, wie z. B. aus Berylliumfluorid.

- Vorzugsweise ist der als Träger eingesetzte mineralische Werkstoff weiterhin ausgewählt aus keramischen Materialien. Geeignete  
30 keramische Materialien können aus Metalloxiden, -boriden, -nitriden und/oder -carbiden hergestellt werden. Die erfindungsgemäß eingesetzten keramischen Materialien können glasiert oder unglasiert, kristallin oder teilkristallin sein. Bevorzugt werden für das erfindungsgemäße Verfahren Keramiken aus Basismaterialien  
35 eingesetzt, die ausgewählt sind unter Aluminiumoxid, Siliciumcarbid, Siliciumnitrid, Zirkondioxid und Mischungen davon. Vorzugsweise werden weiterhin Keramiken eingesetzt, die Kationen enthalten, wie das z. B. in Chelatit, Steatit, Cordierit, Anorthit, Mullit oder Pollucit der Fall ist. Bevorzugt sind weiterhin kera-  
40 mische Kompositmaterialien.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Kunststoffträger eingesetzt.

- 45 Vorzugsweise umfassen die erfindungsgemäß eingesetzten Träger wenigstens ein natürliches oder synthetisches polymeres Material.

## 5

Beispiele für derartige Materialien sind:

1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Poly-4-methyl-penten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen, wie z. B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z. B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen hoher Dichte und hoher Molmasse (HDPE-HMW), Polyethylen hoher Dichte und ultrahoher Molmasse (HDPE-UHMW), Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE), verzweigtes Polyethylen niedriger Dichte (VLDPE).
2. Mischungen der unter 1. genannten Polymeren, z. B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z. B. PP/HDPE, PP/LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylentypen (z. B. LDPE/HDPE).
3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z. B. Ethylen-Propylen-Copolymere, und deren Mischungen mit anderen Polymeren, wie z. B. Polyamiden.
4. Polyvinylaromaten, wie Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol), Poly-( $\alpha$ -methylstyrol).
5. Copolymere von Polyvinylaromaten, wie Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol, mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z. B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z. B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z. B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.
6. Pfropfcopolymere von Polyvinylaromaten, wie Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol, wie z. B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybuta-

- dien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen mit den unter 5. genannten Copolymeren, wie sie z. B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.
- 5
7. Halogenhaltige Polymere, wie z. B. Polychloropren, Chlor-
- 10 kautschuk, chloriertes und bromiertes Copolymer aus Isobutylene-Isopren (Halobutylkautschuk), chloriertes oder chloresulfoniertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.
- 15
8. Polymere, die sich von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylat schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile.
- 20
9. Copolymere der unter 8. genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z. B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymeren.
- 25
- 30
10. Polyurethane.
11. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide z. B. ausgehend von p-Phenylendiamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethylen-
- 35
- 40
- 45
- diamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z. B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylenterephthalamid oder Poly-m-phenylen-isophthalamid. Geeignet sind auch Block-Copolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z. B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Geeignet sind

ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").

- 5 12. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamidimide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyhydantoine und Polybenzimidazole.
- 10 13. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyetherester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.
- 15 14. Polycarbonate und Polyestercarbonate.
- 20 15. Vernetzte Polymere, die sich z. B. von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.
- 25 16. Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z. B. von Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten oder Polyesteracrylaten.
- 30 17. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Isocyanaten, Isocyanuraten, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.
- 35 18. Vernetzte Epoxidharze, die sich von aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Glycidylverbindungen ableiten, z. B. Produkte von Bisphenol-A-diglycidylethern, Bisphenol-F-diglycidylethern, die mittels üblichen Härtern, wie z. B. Anhydriden oder Aminen mit oder ohne Beschleunigern vernetzt werden.

Vorzugsweise wird der Träger in Form eines teilchenförmigen, linienförmigen, flächenförmigen oder dreidimensionalen Gebildes  
40 eingesetzt. Der Begriff teilchenförmige Gebilde umfasst dabei den Bereich der feinen Pigmente bis hin zu makroskopischen Partikeln. Dazu zählen insbesondere solche mit einer Teilchengröße von 0,25 nm bis 10 µm. Unter linienförmigen Gebilden werden insbesondere Fasern, Filamente und dergleichen verstanden. Vorzugsweise  
45 werden die nichtmetallischen Träger in Form von Glas- oder Kunststofffasern eingesetzt. Flächenförmige Gebilde sind insbesondere Gewebe, Gewirke, Filze, Vliese, Netze, Gestricke, Matten etc.



Dreidimensionale Gebilde sind allgemein Formkörper unterschiedlichster Dimension.

Die nichtmetallischen Träger werden bevorzugt in Form von Formkörpern eingesetzt. Die Formkörper können die Gestalt von Kugeln, Pellets, kurzen Strängen, Raschigringen, Pall®-Ringen, Sattelkörpern, zylindrischen Gitterfüllkörpern, Hacketten, Spiralen oder Helices haben.

- 10 Die nichtmetallischen Träger werden weiterhin bevorzugt in Form von Geweben eingesetzt. Die Gewebe ihrerseits können in Gestalt von Monolithen, d. h. geordneten Packungen, verwendet werden.

Besonders geeignete Monolithe sind aus mehreren Lagen gewellter, geknickter und/oder glatter Gewebe aufgebaut, die vorzugsweise so angeordnet sind, dass benachbarte Lagen mehr oder weniger abgeschlossene Kanäle bilden. Der hydraulische Durchmesser der Kanäle liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10 mm, insbesondere von 1,5 bis 3 mm (gemäß Definition in VDI-Wärmeatlas, Abschnitt LE 1). Die Kanäle können gerade oder gebogen sein. Bevorzugt werden mehrlagige Gewebe eingesetzt, in denen sich glatte und gewellte bzw. geknickte Kanäle bilden. Während Füllkörper in der Regel als lose Schüttung in den Reaktor gegeben werden, werden Monolithe bevorzugt in den Reaktor eingebaut, insbesondere so, dass die Kanäle gegen die Durchströmungsrichtung des Reaktionsmediums geneigt sind. Die Gewebelagen selber werden vorzugsweise parallel zur Strömungsrichtung im Reaktor eingebaut. Sind mehrere dieser Baueinheiten nacheinander geschaltet, so erfolgt der Einbau vorzugsweise so, dass die Durchströmungskanäle gegen die Strömungsrichtung alternierend in entgegengesetzte Richtungen geneigt sind. Die Baueinheiten werden vorzugsweise so eingebaut, dass die Gewebelagen zweier aufeinander folgender Baueinheiten einen Winkel von vorzugsweise etwa 90° zueinander einnehmen. Wickelmodule aus gewellten oder geknickten und gegebenenfalls auch aus ebenen Gewebelagen sind ebenfalls geeignet.

Schritt a)

Im Allgemeinen können die erfindungsgemäß eingesetzten nichtporösen nichtmetallischen Träger zur Katalysatorherstellung so eingesetzt werden, wie sie in ihrem jeweiligen Herstellungsprozess anfallen. Gewünschtenfalls kann die Oberfläche des Trägers jedoch vor den nachfolgenden Verfahrensschritten aufgeraut werden.

45 Zur Aufrauung der Trägeroberfläche können mechanische und/oder chemische Verfahren zum Einsatz kommen. Eine Aufrauung von Trägern aus mineralischen Werkstoffen, wie z. B. von gläsernen oder

keramischen Trägern, erfolgt vorzugsweise durch bekannte mechanische Verfahren, wie z. B. durch Schleifen mit einem Material, das eine höhere Härte als die des Trägers aufweist. Geeignete Schleifmaterialien sind z. B. Quarz, Korund, Granat, Schmirgel und Diamant. Ein geeignetes Verfahren zur Aufrauung von Glas- oder Keramikugeln umfasst die Behandlung in einem rotierenden Drehrohr mit einem feinpulverigen Schleifmittel. Das Schleifmittel kann anschließend durch übliche Verfahren, wie Absieben oder Herausspülen mit Wasser von dem Trägermaterial abgetrennt werden. Gläserne Oberflächen können auch durch Sandstrahlen aufgeraut werden.

Ein weiteres geeignetes Verfahren zur Erhöhung der Rauheit der Trägeroberfläche besteht in der Behandlung mit geeigneten Chemikalien. Mineralische Werkstoffe können vorzugsweise durch Ätzen, z. B. mit Flusssäure, wässrigem Alkali oder wässriger Mineralsäure, wie z. B. Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, oberflächlich aufgeraut werden. Träger aus Kunststoff können vorzugsweise durch Behandlung mit der Oberfläche angreifenden Chemikalien, vorzugsweise mit Oxidationsmitteln, aufgeraut werden. Geeignete Chemikalien zur Aufrauung von Kunststoffoberflächen sind z. B. Salpetersäure, Wasserstoffperoxid, Ammoniak etc. Vorzugsweise wird ca. 10 %ige Salpetersäure, ca. 50 %iges Wasserstoffperoxid oder ein Gemisch von ca. 10 %igem Ammoniak und ca. 10 %igem Wasserstoffperoxid, gegebenenfalls über mehrere Stunden und bei erhöhten Temperaturen, eingesetzt.

#### Schritt b)

Unter "Aktivierung" des Trägers wird ein Vorgang verstanden, bei dem auf der Oberfläche des Trägers Keime für die stromlose Abscheidung ausgebildet werden. Die Keime für die stromlose Abscheidung bestehen in der Regel aus einem Metall, vorzugsweise einem Platinmetall, besonders bevorzugt Palladium. Zweckmäßigerweise aktiviert man den Träger, indem man ihn mit einem Reduktionsmittel und einem Salz eines Platinmetalls behandelt.

Die Behandlung des Trägers mit dem Reduktionsmittel und dem Platinmetallsalz kann gleichzeitig oder nacheinander erfolgen. In beiden Fällen kann die Behandlung jeweils in einem oder mehreren Schritten erfolgen. Gewünschtenfalls kann der Träger vor der Behandlung einer Reinigung unterzogen werden. Desgleichen kann sich an die Behandlung oder bei einer Behandlung in mehreren Schritten an jeden Behandlungsschritt ein Reinigungsschritt anschließen.

## 10

Nach einer ersten bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Behandlung des Trägers in Schritt b) mit einem wässrigen Medium, das wenigstens ein Reduktionsmittel und wenigstens ein Salz eines Platinmetalls umfasst. Die Behandlung kann dabei in einem oder 5 mehreren Schritten erfolgen.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Behandlung des Trägers in Schritt b) separat mit wenigstens einem Reduktionsmittel und wenigstens einem Platinmetallsalz. Ein be- 10 vorzugtes Verfahren zur Behandlung des Trägers in Schritt b) umfasst die folgenden Teilschritte:

b1) gegebenenfalls Reinigen des Trägers,

15 b2) Behandeln des Trägers mit einem wässrigen Medium, das wenigstens ein Reduktionsmittel enthält,

b3) Behandeln des Trägers mit einem wässrigen Medium, das wenigstens ein Salz eines Platinmetalls umfasst,

20

wobei die Schritte b2) bis b3) einmal oder mehrfach durchlaufen werden können. Dabei kann die Behandlung sowohl mit Schritt b2) als auch mit Schritt b3) begonnen und abgeschlossen werden. Bevorzugt werden die Schritte b2) und b3) ein- bis zehnmal wieder- 25 holt.

Gewünschtenfalls kann sich an die Behandlungsschritte b2) und/oder b3) ein Reinigungsschritt anschließen, z. B. durch Inkontaktbringen des Trägers mit einer Spüllösung.

30

Die Reinigung des Trägers vor den Behandlungsschritten kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen. Dazu gehört z. B. die Behandlung mit wässrigen Tensidlösungen und/oder die Behandlung mit organischen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen, wie z. B. Ethanol, Ethanol-Wasser-Gemische, Essigester, Aceton etc. Gewünschtenfalls kann die Reinigung unter Einsatz von Ultraschall erfolgen. Als Spüllösungen zur Reinigung des Trägers nach einem Behandlungsschritt eignen sich z. B. die für die Behandlungsschritte eingesetzten reinen wässrigen Medien und insbe- 35 sondere Wasser. 40

Geeignete wässrige Medien für die Behandlungsschritte werden im Folgenden bei Schritt c) genannt, worauf hier Bezug genommen wird. Bevorzugt wird in Schritt b) ein wässriges Medium eingesetzt, das im Wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln ist. Vorzugsweise enthält dieses Medium zusätzlich wenigstens eine anorganische Säure, insbesondere Salzsäure. Bevorzugt weisen 45

## 11

die in Schritt b) eingesetzten wässrigen Medien einen sauren pH-Wert auf. Besonders bevorzugt ist ein  $\text{pH} \leq 6$ , insbesondere  $\leq 5$ .

Zur Behandlung des Trägers mit dem Reduktionsmittel (und gegebenenfalls gleichzeitig mit dem Platinmetallsalz) wird ein wässriges Medium eingesetzt, das wenigstens ein Reduktionsmittel in ganz oder teilweise gelöster Form enthält. Geeignete Reduktionsmittel werden im Folgenden bei Schritt c) genannt, worauf hier Bezug genommen wird. Bevorzugt in Schritt b) eingesetzte Reduktionsmittel sind Zinn(II)chlorid und Titan(III)chlorid.

Zur Behandlung des Trägers in Schritt b) geeignete Platinmetallsalze werden im folgenden Schritt c) genannt, worauf hier Bezug genommen wird. Bevorzugt wird als Platinmetallsalz wenigstens ein Palladiumsalz eingesetzt. Das zur Behandlung des Trägers in Schritt b) eingesetzte wässrige Medium kann zusätzlich zu wenigstens einem Platinmetallsalz noch wenigstens ein weiteres Salz eines Metalls der Eisengruppe und/oder der 1. Nebengruppe enthalten. Bevorzugt sind Nickel- und Silbersalze.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Behandlung des Trägers in Schritt b) das Inkontaktbringen mit einem wässrigen Medium mit einem Zinn(II)chloridgehalt im Bereich von etwa 1 bis 20 g/l und einem Gehalt an konzentrierter Salzsäure von etwa 1 bis 50 ml/l. Die Behandlung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von etwa 10 bis 40 °C, insbesondere bei Umgebungstemperatur. Die Behandlungsdauer mit dem Reduktionsmittel liegt insbesondere in einem Bereich von etwa 0,1 bis 30 Minuten, insbesondere 0,5 bis 10 Minuten. Bevorzugt wird der Träger nach der Behandlung mit dem Reduktionsmittel mit Wasser abgespült. Anschließend erfolgt ein Inkontaktbringen mit einem wässrigen Medium mit einem Palladiumchloridgehalt im Bereich von etwa 0,02 bis 2 g/l und einem Gehalt an konzentrierter Salzsäure im Bereich von etwa 0,1 bis 10 ml/l. Dieses wässrige Medium kann weitere Metallsalze, wie zuvor beschrieben, enthalten. Die Behandlung mit dem Platinmetall erfolgt vorzugsweise ebenfalls bei einer Temperatur im Bereich von etwa 10 bis 40 °C, insbesondere bei Umgebungstemperatur. Die Behandlungsdauer liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 0,1 bis 30 Minuten, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Minuten. Abschließend wird der behandelte Träger vorzugsweise wiederum mit Wasser gespült.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird zur Behandlung des Trägers in Schritt b) zunächst ein wässriges Medium bereitgestellt, das wenigstens ein Reduktionsmittel, wenigstens ein Platinmetallsalz und gegebenenfalls wenigstens ein weiteres Salz eines Metalls der Eisengruppe oder der 1. Nebengruppe enthält und

## 12

der Träger anschließend damit in Kontakt gebracht. Bevorzugt erfolgt die Behandlung des Trägers mit der bereitgestellten Lösung innerhalb von etwa 24 Stunden. Abschließend wird der behandelte Träger vorzugsweise mit Wasser gespült.

5

In Schritt b) wird eine Platinmetallmenge auf dem Träger abgeschieden, die klein ist gegenüber der insgesamt auf dem Träger abgeschiedenen Menge. Vorzugsweise beträgt die in Schritt b) abgeschiedene Platinmetallmenge höchstens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 1 Gew.-%, bezogen auf die insgesamt auf dem Träger abgeschiedene Menge.

Die Vorbehandlung des Trägers in Schritt b) trägt dazu bei, dass nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Katalysatoren erhalten werden, bei denen das Platinmetall gut auf dem nichtporösen Trägermaterial haftet. Die so hergestellten katalytischen Beschichtungen weisen selbst bei starker mechanischer Beanspruchung eine hohe Abriebfestigkeit auf.

20 Gewünschtenfalls kann der so vorbehandelte Träger abschließend nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren getrocknet werden. Er kann jedoch auch feucht für die anschließende Behandlung in Schritt c) eingesetzt werden.

25 Schritt c)

Platinmetalle im Sinne der Erfindung sind die nicht zur Eisen-  
gruppe gehörenden Edelmetalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems, nämlich Ruthenium, Rhodium, Iridium, Palladium, Osmium  
30 und Platin. Bevorzugt sind Ruthenium, Rhodium, Palladium und Platin, besonders bevorzugt sind Palladium und Platin. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können mehrere Platinmetalle umfassen. Geeignet sind alle Kombinationen der genannten Platinmetalle, bevorzugt sind Kombinationen aus Palladium und Platin, aus Palladium und Rhodium, aus Palladium und Iridium, aus Palladium, Platin und Rhodium und aus Palladium, Platin und Iridium. Besonders bevorzugt als Kombination ist Palladium und Platin. Bei den Kombinationen mit Palladium stellt Palladium vorzugsweise die Hauptplatinmetallkomponente dar. Der Palladiumanteil liegt dann vorzugsweise oberhalb von 40 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von  
40 60 Gew.-% und besonders bevorzugt oberhalb von 80 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtplatinmetallgehalt. Die gegebenenfalls als Nebenbestandteile enthaltenen weiteren Platinmetalle können jeweils bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-% und besonders bevorzugt bis zu 15 Gew.-% am Gesamtplatinmetallgehalt ausmachen. Vorzugsweise umfassen die Platinmetalle 80 bis 100 Gew.-% Palladium und 0 bis 20 Gew.-% Platin oder Iridium. In den meisten Fällen

## 13

machen 1 bis 3 der genannten Platinmetalle mehr als 95 Gew.-% der eingesetzten Platinmetallmenge aus. Wenn außer einem Hauptplatinmetall noch weitere Platinmetalle enthalten sind, so sind diese in der Regel in Mengen von größer als 0,001 Gew.-%, vorzugsweise 5 größer als 0,01 Gew.-% enthalten, z. B. zu etwa 0,1 Gew.-%, etwa 1 Gew.-% oder etwa 5 Gew.-%.

Die katalytisch aktive Komponente der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann außer Platinmetallen noch weitere Elemente als Zusatzkomponenten oder gegebenenfalls in Form von Verunreinigungen enthalten. Bevorzugte Zusatzkomponenten, die z. B. die Aktivität und/oder Selektivität des Katalysators beeinflussen können, sind ausgewählt unter Metallen, Nichtmetallen und deren Verbindungen. Dazu zählen bevorzugt Metalle, wie Cobalt, Nickel, Kupfer, Silber, Gold, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Aluminium, Zinn, Blei, Arsen, Antimon und Wismut, und Nichtmetalle, wie Bor, Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff und Phosphor. Die genannten Metalle und Nichtmetalle können sowohl in ionischer als auch in nichtionischer Form in der katalytisch aktiven Beschichtung vorliegen. Darüber hinaus kann die katalytisch aktive Komponente weitere Elemente (Metalle und Nichtmetalle) als Verunreinigungen enthalten, z. B. dadurch, dass die eingesetzten katalytisch aktiven Komponenten Verunreinigungen enthalten, oder dass während des Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren Bestandteile der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Komponenten in die Platinmetallbeschichtungen eingebaut werden, wie z. B. Alkali- und Erdalkalimetalle, Phosphor, Bor und Halogene.

Bevorzugt wird in Schritt c) ein wässriges Medium eingesetzt, das zusätzlich wenigstens eine Verbindung eines Metalls der 6., 7. oder 1. Nebengruppe, der Eisen-Gruppe oder des Bismuts umfasst.

Die Zusatzkomponenten können zu 0,001 bis 25 Gew.-%, bezogen auf den Platinmetallgehalt, vorliegen. Als Promotoren oder Dotierungen eingesetzte Zusatzkomponenten machen in der Regel 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Platinmetallgehalt, aus.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die Platinmetalle vorzugsweise als Platinmetallkomplexe eingesetzt. Bevorzugt werden dabei Platinmetallkomplexe eingesetzt, in denen das Platinmetall in den Oxidationsstufen +1 bis +4 vorliegt. Vierfach koordinierte Komplexe sind bevorzugt.

## 14

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich vorzugsweise zur Herstellung von Platinmetallkatalysatoren, bei dem Palladium die Platinmetallhauptkomponente darstellt.

- 5 Zur Herstellung von Katalysatoren, die Palladium enthalten, und insbesondere von Katalysatoren, die Palladium als Platinmetallhauptkomponente enthalten, sind Palladium(II)komplexe vorzugsweise geeignet. Insbesondere geeignet sind Palladium(II)komplexe, in denen Palladium in der Koordinationszahl 4 vorliegt.
- 10 Vorzugsweise werden solche Kombinationen aus Platinmetallionen und Ligand ausgewählt, deren Komplexbildungskonstante  $> 1000$  und insbesondere  $> 10000$  ist.
- 15 Geeignete Kombinationen von Liganden und Gegenionen für Palladiumkomplexe und für von Palladium verschiedene Platinmetallkomplexe können nach dem Grundsatz der Ladungsneutralität ausgewählt werden. Geeignete negativ geladene Liganden sind z. B. ausgewählt unter Halogeniden und Pseudohalogeniden, wie Chlorid, Bromid, Jodid, CN, OCN und SCN, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure und deren Salzen, Chelatliganden, wie zum Beispiel Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Nitrilotriessigsäure, 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure und deren Salzen,
- 20 Aminophosphonsäuren, wie Nitrilomethylenphosphonsäure, Diketonaten, wie Acetylacetonat, Hydroxycarbonsäuren, wie Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure und Gluconsäure, und deren Salzen. Geeignet als elektroneutrale Liganden sind z. B. Alkylnitrile, wie Acetonitril, Amine, wie Ammoniak, primäre, sekundäre und tertiäre C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-Amine, wie Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin,
- 25 n-Butylamin, tert-Butylamin, Hexylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Diisopropylamin, Di-n-butylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, N,N-Dimethylethylamin, N,N-Dimethylisopropylamin und N,N-Dimethylbutylamin, Di-, Tri-, Tetra- und Polyamine, wie Ethylendiamin, Diethylentriamin und Triethylentetra-
- 30 min, nichtaromatische und aromatische cyclische Amine, wie Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Piperazin, Pyrrol und deren n-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylderivate, Pyridin und Phenanthrolin, Phosphine, wie tertiäre C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- und C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylphosphine, insbesondere Triphenylphosphin, sowie Sulfide, wie C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Mono- und -Dialkylsulfide, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Mono- und -Diarylsulfide und Sauerstoffverbindungen, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkanole und Phenole sowie deren Ether.

Besonders bevorzugt als Komplexliganden sind die Halogenide Chlorid und Bromid; Amine, insbesondere Ammoniak und Triethylamin,

- 45 Cyanid und Ethylendiamintetraessigsäure, sowie die Di-, Tri- oder Tetra-Alkalimetall- (wie z. B. Natrium) oder Ammoniumsalze davon.

## 15

Als Gegenionen vorzugsweise geeignet sind Alkalimetalle, wie Lithium, Natrium und Kalium, Erdalkalimetalle, wie Magnesium und Calcium, Nitrit, Nitrat und Ammonium.

- 5 Geeignete Platinmetallkomplexe sind vorzugsweise bei Raumtemperatur (25 °C) zu mindestens 0,01 Gew.-% in Wasser löslich. Der (die) Platinmetallkomplex(e) werden erfindungsgemäß in einem wässrigen Medium eingesetzt, und zwar in einer solchen Konzentration, dass der Platinmetallgehalt der Lösung im Bereich von 0,001 bis 2 g/l, 10 vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,5 g/l.

Bevorzugte Palladiumkomplexe sind  $H_2PdHal_4$ ,  $M_2PdHal_4$ ,  $M_2Pd(CN)_4$ ,  $(NH_4)_2PdHal_4$ ,  $Pd(NH_3)_4Hal_2$ ,  $Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$  und  $Pd(NH_3)_4(CN)_2$ , wobei M für Alkalimetalle, insbesondere Natrium und Kalium, und Hal für 15 Halogenatome, insbesondere für Chlor, Brom oder Iod, steht.

Bevorzugte weitere Platinmetallkomplexe sind  $(NH_4)_2IrCl_6$ ,  $H_2PtCl_4$ ,  $(NH_4)_2PtCl_4$ ,  $Na_2PtCl_4$  und  $K_2PtCl_4$ .

- 20 Darüber hinaus enthält das wässrige Medium wenigstens ein Reduktionsmittel in ganz oder teilweise gelöster Form. Geeignet als Reduktionsmittel für die Schritte b) und c) sind alle Stoffe oder Stoffgemische, deren Redoxpotential unterhalb des Redoxpotentials des eingesetzten Platinmetallkomplexes liegt. Bevorzugt sind 25 Stoffe mit einem Standardpotential in wässrigem Medium von kleiner als +0,5 Volt, vorzugsweise jedoch mit einem Standardpotential kleiner als 0 Volt. Das Reduktionsmittel oder Reduktionsmittelgemisch ist zu mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 10 Gew.-%, bei Raumtemperatur (25 °C) in dem wässrigen Medium lös- 30 lich. In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist das Reduktionsmittel oder das Reduktionsmittelgemisch im wässrigen Medium praktisch vollständig löslich.

- Beispiele für geeignete Reduktionsmittel sind Carbonsäuren, wie 35 Ameisensäure, Citronensäure, Milchsäure, Weinsäure und insbesondere die Salze der Carbonsäuren, bevorzugt die Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- und  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylammoniumsalze, phosphorige oder hypophosphorige Säure, die Salze der phosphorigen oder hypophosphorigen Säure, insbesondere die Alkalimetall- oder Erdalka- 40 limetallsalze,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkanole, wie Methanol, Ethanol und Isopropanol, Zucker, wie Aldosen und Ketosen in Form von Mono-, Di- und Oligosacchariden, insbesondere Glucose, Fructose und Lactose, Aldehyde, wie Formaldehyd, Borwasserstoffverbindungen, wie z. B. Borhydride, Borane, Metallboranate und Borankomplexe, z. B. Dibor- 45 ran, Natriumborhydrid und Aminoborane, insbesondere Trimethylaminboran, Hydrazin und Alkylhydrazine, wie Methylhydrazin, Hydrogendithionite und Dithionite, insbesondere Natrium- und Ka-



## 16

liumhydrogendithionit, Natrium-, Kalium- und Zinkdithionit, Hydrogensulfite und Sulfite, insbesondere Natrium- und Kaliumhydrogensulfit, Natrium-, Kalium- und Calciumsulfit, Hydroxylamin und Harnstoff, sowie Gemische davon.

5

Bevorzugte Reduktionsmittel für Schritt c) sind Natrium- und Kaliumhypophosphit, Ammoniumformiat, Trimethylamin-boran, Natriumborhydrid, Natriumdithionit und Natriumhydrogendithionit, sowie Gemische von Ammoniumformiat und Natriumhypophosphit.

10

In der Regel wird mindestens ein Redoxäquivalent, bezogen auf die Summe der Platinmetalle und Zusatzkomponenten (z. B. Promotoren/ Dotierungskomponenten), an Reduktionsmittel eingesetzt. Bevorzugt wird das Reduktionsmittel im Überschuss eingesetzt. Insbesondere  
15 geeignet ist ein molares Verhältnis von Reduktionsmittel zu Platinmetall von 10:1 bis 100:1 und besonders bevorzugt 20:1 bis 60:1, wie zum Beispiel etwa 30:1, etwa 40:1 oder etwa 50:1.

Bevorzugt wird in Schritt c) zur stromlosen Abscheidung des Platinmetalls ein wässriges Medium mit einem pH-Wert von größer als  
20 6 eingesetzt. Dieser liegt vorzugsweise in einem Bereich von 7 bis 14, insbesondere 8 bis 12. Dazu kann es erforderlich sein, zu dem den Platinmetallkomplex und das Reduktionsmittel enthaltenden wässrigen Medium wenigstens eine Base zuzugeben, um den gewünschten pH-Wert zu erreichen. Basen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind alle Stoffe bzw. Verbindungen, die geeignet sind, den pH-Wert des wässrigen Mediums auf den gewünschten Wert einzustellen. Insbesondere werden solche Basen eingesetzt, die komplexstabilisierende Eigenschaften aufweisen, d. h. zumindest partiell  
25 Lewis-Basencharakter aufweisen. Vorzugsweise wird die Base ausgewählt unter Metalloxiden, Metallhydroxiden, insbesondere Alkalimetallhydroxiden, wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Metallcarbonaten, insbesondere Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonaten, wie Lithiumcarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat,  
30 Magnesiumcarbonat und Calciumcarbonat, Stickstoffbasen, insbesondere Ammoniak, primäre, sekundäre und tertiäre Aminen, wie die zuvor bei den stickstoffhaltigen Komplexliganden beschriebenen. Ebenfalls geeignet sind Puffersysteme, insbesondere solche aus den vorgenannten Basen, den Salzen der vorgenannten Basen und/  
40 oder geeigneten Säuren. Besonders bevorzugte Basen sind Ammoniak und Natronlauge.

Wässrige Medien im Sinne der Erfindung sind Stoffe oder Stoffgemische, die unter den Verfahrensbedingungen flüssig sind und mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-% und insbesondere mindestens 50 Gew.-% Wasser enthalten. Der von Wasser  
45 verschiedene Teil ist vorzugsweise ausgewählt unter in Wasser we-

## 17

nigstens partiell löslichen oder mit Wasser wenigstens partiell mischbaren anorganischen oder organischen Stoffen. Beispielsweise sind die von Wasser verschiedenen Stoffe ausgewählt unter organischen Lösungsmitteln, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkanolen, insbesondere Methanol, 5 Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec-Butanol, tert-Butanol, Pentanolen und Hexanolen, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylethern, wie Tetrahydrofuranen, Pyranen, Dioxanen und Trioxanen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylethern, wie Dimethylether, Dibutylether und Methylbutylether, und üblichen Hilfsstoffen, wie sie bei Verfahren zur stromlosen Ab- 10 scheidung eingesetzt werden.

Vorzugsweise enthält das wässrige Medium weniger als 40 %, insbesondere weniger als 30 % und besonders bevorzugt weniger als 20 % organisches Lösungsmittel.

15

In bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das wässrige Medium im Wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln.

20 Vorzugsweise enthält die wässrige Lösung außer wenigstens einer Verbindung oder einem Komplex eines Platinmetalls und dem Reduktionsmittel zusätzlich wenigstens einen Liganden (Komplexbildner). Vorzugsweise weist der Ligand wenigstens ein Halogen-, Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Phosphoratom auf. Komplexbild- 25 ner im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Ionen oder Verbindungen, die in der Lage sind, Metallionen in wässrigen Medien zu stabilisieren. In der Regel sind solche Komplexbildner Donoren oder Salze von Donoren. Geeignete Donoren weisen in der Regel ein freies Elektronenpaar auf, das mit den Metallionen wechselwirken 30 kann. Insbesondere geeignet für das erfindungsgemäße Verfahren sind Komplexbildner, die als Donoren die vorstehend genannten Heteroatome aufweisen. Beispiele für geeignete Komplexbildner sind die Metallsalze, insbesondere die Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, der zuvor als Komplexliganden der Platinmetalle ge- 35 nannten Verbindungen.

Insbesondere geeignet als Komplexbildner sind Halogenwasserstoffsäuren, wie Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff und Iodwasserstoff, die Metallsalze der genannten Halogenwasserstoffsäuren, insbesondere die Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, sowie Zinndihalogenide, Zinkdihalogenide, Ammoniumsalze, wie Ammoniumchlorid, 40 Ammoniumbromid, Ammoniumiodid, Ammoniumnitrit, Ammoniumnitrat, die Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze von Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, z. B. Natrium- und/oder Kalium- 45 tartrat.

## 18

In der Regel können Platinmetallkomplex, Reduktionsmittel, gegebenenfalls Base und gegebenenfalls Komplexbildner in beliebiger Reihenfolge zu dem wässrigen Medium gegeben werden. Vorzugsweise wird zumindest ein Teil der Base zu dem wässrigen Medium gegeben, 5 bevor das Reduktionsmittel zugegeben wird.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Schritt c) zuerst der Platinmetallkomplex, gegebenenfalls der Komplexbildner und/oder die Base in dem wässrigen Medium vorge- 10 legt und anschließend das Reduktionsmittel zugegeben.

In der Regel liegt die Temperatur in Schritt c) im Bereich zwischen 0 und 100 °C, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 100 °C und insbesondere im Bereich von 40 bis 85 °C.

15

Die aktive Komponente, d. h. das Platinmetall oder die Platinmetalle sowie die gegebenenfalls anwesenden Zusatzkomponenten machen in der Regel  $5 \times 10^{-4}$  bis 5 Gew.-%, insbesondere  $10^{-3}$  bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf 20 die gesamte Katalysatormasse (Träger + katalytisch aktive Beschichtung) aus.

Wenn der Lösung ein zusätzlicher Komplexbildner zugesetzt wird, werden in der Regel 0,1 bis 10000 Äquivalente, vorzugsweise 1 bis 25 1000 Äquivalente, besonders bevorzugt 10 bis 600 Äquivalente des Komplexbildners, bezogen auf die Platinmetallkomponente, eingesetzt.

Beispielsweise wird der aktivierte nichtmetallische Träger in Schritt c) erst mit dem wässrigen Medium in Kontakt gebracht, wenn das wässrige Medium wenigstens den Platinmetallkomplex, das Reduktionsmittel, wenigstens einen Teil der Base und gegebenenfalls des zusätzlichen Komplexbildners enthält. Ebenso kann der Träger zunächst mit allen oben genannten Komponenten außer dem 35 Platinmetall in Kontakt gebracht werden. Das Platinmetall wird dann bei Reaktionstemperatur oder einer z. B. bis zu 30 °C tieferen Temperatur zugesetzt. Unter "Reaktionstemperatur" im Sinne der vorliegenden Erfindung versteht man diejenige Temperatur, bei der die Abscheidung des Platinmetalls auf dem Träger erfolgt.

40

Im erfindungsgemäßen Verfahren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, während der Abscheidung des Platinmetalls auf dem Träger in Schritt c) für eine ausreichende Umwälzung der Reaktionslösung bzw. des Reaktionsgemischs zu sorgen, z. B. durch Pumpen oder 45 Rühren.

## 19

Die zur Abscheidung des Platinmetalls auf den Trägern erforderliche Reaktionszeit liegt in der Regel zwischen 0,5 und 500 Minuten, vorzugsweise 1 und 300 Minuten und besonders bevorzugt zwischen 2 und 60 Minuten.

5

Vorzugsweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mehr als 70 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 80 Gew.-% und besonders bevorzugt mehr als 90 Gew.-% der eingesetzten Platinmetalle auf dem Träger abgeschieden. Dabei wird das Platinmetall in der Regel so  
10 fest an den metallischen Träger gebunden, dass es beim Einsatz in katalytischen Reaktionen durch den Kontakt mit Flüssigkeiten und Gasen nicht nennenswert abgelöst wird.

Zusatzkomponenten, insbesondere die als Promotoren oder Dotierungskomponenten geeigneten Elemente, können gegebenenfalls zusammen mit dem Platinmetall in das wässrige Medium gegeben werden, so dass die Abscheidung des Platinmetalls und der Einbau der Zusatzkomponenten im Wesentlichen gleichzeitig erfolgt. Die Zugabe der Zusatzkomponenten in die Reaktionslösung kann auch gegen  
20 Ende oder nach beendeter Platinmetallabscheidung erfolgen, wodurch die Zusatzkomponenten vorzugsweise an der Oberfläche der aktiven Komponente eingebaut werden. Die Zusatzkomponenten können auch in einem separaten zweiten Schritt auf die erfindungsgemäßen Katalysatoren aufgebracht werden, z. B. durch Bedampfen oder  
25 durch stromlose Abscheidung aus wässrigen und nichtwässrigen Medien. Das Aufbringen von Zusatzkomponenten auf die erfindungsgemäßen Katalysatoren in einem separaten zweiten Schritt ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn man diese gezielt auf der Oberfläche der aktiven Komponente aufbringen möchte. Ferner können für  
30 den zweiten Schritt andere von den erfindungsgemäßen Bedingungen abweichende Abscheidungsbedingungen gewählt werden.

Schritt d)

35 Die in Schritt c) erhaltenen Katalysatoren können anschließend bei Temperaturen von 0 bis 500 °C, vorzugsweise 10 bis 350 °C, und Drücken zwischen Normaldruck und 200 bar Überdruck formiert werden. Die Formierung kann beispielsweise in Gegenwart von Wasser und/oder Wasserstoff erfolgen. Diese können in Form von Mischun-  
40 gen mit einem Inertgas, wie Stickstoff, eingesetzt werden. Bevorzugt ist die Formierung mit Wasserstoff. Die Temperatur liegt vorzugsweise bei 10 bis 200 °C, insbesondere 30 bis 150 °C. Der Druck liegt vorzugsweise bei 1 bis 150 bar, insbesondere 10 bis 100 bar und besonders bevorzugt 30 bis 70 bar. In der Regel  
45 dauert eine Formierung 0,1 bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 bis 5 Stunden. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Formierung der Katalysatoren in Ge-

## 20

genwart des wässrigen Reaktionsmediums, das nachstehend für die erfindungsgemäße Synthese von Wasserperoxid beschrieben wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren dadurch, dass man wenigstens 0,01 bis 3 g/l, vorzugsweise 0,05 bis 0,3 g/l wenigstens eines Platinmetallkomplexes (Gewichte auf das Metall bezogen), gegebenenfalls 0,0001 bis 0,3 g/l, vorzugsweise 0,001 bis 0,03 g/l wenigstens einer weiteren Element-  
10 verbindung und, bezogen auf das Platinmetall, wenigstens 20, vorzugsweise 50 und besonders bevorzugt wenigstens 100 Äquivalente eines Komplexbildners und wenigstens 10 bis 100, vorzugsweise 20 bis 80 und besonders bevorzugt 40 bis 60 Äquivalente eines Reduktionsmittels in einem wässrigen Medium löst.

15

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Katalysator, erhältlich durch eines der oben beschriebenen Verfahren.

Gegenstand der Erfindung sind auch Platinmetallkatalysatoren, mit  
20 einem nichtmetallischen Träger und einer darauf aufgebracht katalytisch aktiven Beschichtung, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die katalytisch aktive Beschichtung auf der Trägersoberfläche immobilisierte, diskrete Platinmetallpartikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von weniger als etwa 1  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise weniger als etwa 100 nm, umfasst. Vorzugsweise besitzen die Platinmetallpartikel einen mittleren Durchmesser von mehr als etwa 1 nm und können z. B. Durchmesser im Bereich von etwa 20 bis 100 nm besitzen. Die diskreten Partikel besitzen vorzugsweise in etwa  
25 sphärische Gestalt.

30

Insbesondere ist Gegenstand ein Katalysator, bei dem der nichtporöse nichtmetallische Träger im Wesentlichen aus Glas, Keramik oder einem Polymer besteht.

Vorzugsweise weisen solche Katalysatoren einen Platinmetallgehalt im Bereich von 0,01 bis 50 g/kg Träger auf. Die nach diesem Verfahren erhältlichen Katalysatoren weisen bei der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid aus den Elementen vorzugsweise eine Selektivität von größer 60 %, insbesondere größer 70 % und besonders  
40 bevorzugt größer 80 % auf.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich vorzugsweise für die Hydrierung organischer und anorganischer Verbindungen und insbesondere für organische Verbindungen, wie Olefine, z. B.  
45 Ethylen, Propylen, Acetylen und Butadien, Carbonylverbindungen,

## 21

z. B. Aldehyden, Ketonen, Aromaten, wie z. B. Benzol, und besonders bevorzugt zur Hydrierung von Sauerstoff.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid, wobei man einen Katalysator wie vorstehend beschrieben in einem flüssigen Medium, vorzugsweise einer im Wesentlichen wässrigen Lösung mit einem Sauerstoff/Wasserstoff-Gemisch mit einem Mischungsverhältnis im Bereich von etwa 5:1 bis 100:1, insbesondere 5:1 bis 30:1 in Kontakt bringt.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren zur Synthese von Wasserstoffperoxid aus den Elementen, sowohl gemäß dem Anthrachinonverfahren oder einem analogen Verfahren, als auch durch Direktsynthese, d. h. durch direkte Umsetzung von Sauerstoff und Wasserstoff an einem Platinmetallkatalysator in einem flüssigen Medium. Geeignete Verfahren sind z. B. beschrieben in WO 98/16463, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren für die Direktsynthese von  $H_2O_2$  ist besonders bevorzugt.

Geeignete Reaktoren für die Synthese von  $H_2O_2$  sind beispielsweise in den EP-A-068 862, EP-A-201 614 und der EP-A-448 884 beschrieben. Besonders bevorzugt sind Rohrreaktoren, in denen der erfindungsgemäße Katalysator als Schüttung vorliegt oder in Form von zylindrisch aufgebauten Katalysatoreinheiten eingepasst ist. Durch entsprechende Formgebung für die Träger, wie zuvor beschrieben, kann für optimale Strömungsverhältnisse für Gas und Flüssigkeit gesorgt werden.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird die Reaktion bei geflutetem Reaktor mit Flüssigkeit und Gas im Gleichstrom durchgeführt. Bevorzugt rieselt die flüssige Phase von oben nach unten über das Katalysatorbett. Dabei kann das Gas im Gleichstrom oder im Gegenstrom geführt werden kann, bevorzugt im Gleichstrom.

Bevorzugt kann der Wasserstoff dem Reaktor über eine oder mehrere Zwischeneinspeisungen stromabwärts vom Einspeisungspunkt des Sauerstoffs oder der Luft zugeführt werden. Die Leerrohrgeschwindigkeit von Reaktionsgas und Reaktionsmedium liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 20 bis 7000 m/h, besonders bevorzugt in einem Bereich von 50 bis 1400 m/h.

Als Reaktionsmedium dient vorzugsweise Wasser und/oder  $C_1$ - $C_3$ -Alkanole, insbesondere Wasser und/oder Methanol. Wenn als Reaktions-

## 22

medium Wasser verwendet wird, kann diesem bis zu 20 Gew.-% des Alkohols, vorzugsweise Methanol, zugesetzt werden. Wird ein alkoholisches Reaktionsmedium eingesetzt, kann dieses zu 40 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-% und besonders bevorzugt bis zu 5 Gew.-% Wasser enthalten. Ganz besonders bevorzugt wird Wasser als alleiniges Reaktionsmedium verwendet. Zur Stabilisierung des Wasserstoffperoxids gegen Zersetzung werden dem Reaktionsmedium Säuren, deren  $pK_a$ -Wert vorzugsweise kleiner als der der Essigsäure ist, insbesondere Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salzsäure, zugesetzt. Die Säurekonzentration beträgt in der Regel wenigstens  $10^{-4}$  Mol/Liter, vorzugsweise  $10^{-3}$  bis  $10^{-1}$  Mol/Liter. Weiterhin werden in der Regel noch Spuren von Bromid oder Chlorid in Konzentrationen von 1 bis 1000 ppm, vorzugsweise 5 bis 700 ppm und besonders bevorzugt 50 bis 600 ppm zugesetzt. Es können aber auch andere Stabilisatoren, wie z. B. Formaldehyd, verwendet werden.

Das Reaktionsgas, das neben Wasserstoff und Sauerstoff auch noch inerte Gase wie Stickstoff oder Edelgase enthalten kann, weist in der Regel  $O_2:H_2$ -Verhältnisse im Bereich von 2:1 bis 1000:1 auf. Vorzugsweise werden Molverhältnisse im Bereich von 5:1 bis 100:1, insbesondere 20:1 bis 100:1 eingesetzt. Der im Reaktionsgas verwendete Sauerstoff kann auch in Form von Luft dem Reaktionsgas zugemischt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Reaktionsgas im Kreis geführt. In diesem Fall liegt das Molverhältnis im Frischgasmisch in der Nähe der Stöchiometrie, vorzugsweise im Bereich von 1,5:1 bis 0,5:1. Das Molverhältnis  $O_2:H_2$  im Kreisgas sollte im Bereich von 5:1 bis 1000:1, vorzugsweise im Bereich von 20:1 bis 100:1 liegen. Die Reaktion kann bei Normaldruck als auch bei Überdrucken bis zu 200 bar durchgeführt werden. Vorzugsweise beträgt der Druck 10 bis 300 bar, insbesondere 10 bis 80 bar. Die Reaktionstemperatur kann im Bereich von 0 bis 80 °C liegen, vorzugsweise wird im Bereich von 5 bis 60 °C und insbesondere von 25 bis 55 °C gearbeitet. Vorzugsweise werden die Partialdrücke der Reaktionsgase in der Reaktionsgasmischung im Reaktor als auch im Kreisgas so gewählt, dass sich unter Reaktionsbedingungen die Wasserstoffkonzentration unterhalb der unteren Explosionsgrenze befindet.

Durch das beschriebene Verfahren lassen sich Wasserstoffperoxidlösungen mit Wasserstoffperoxidgehalten oberhalb 2 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 3 bis 25 Gew.-% herstellen. Die Konzentration kann durch Einstellung der Stoffströme in der gewünschten Weise vorgewählt werden. Die Selektivität der Wasserstoffperoxid-

## 23

bildung liegt dabei z. B. oberhalb 65 %, vorzugsweise  $\geq 70$  %. Langzeituntersuchungen haben gezeigt, dass auch nach mehr als 40 Tagen Betriebsdauer keine oder nur eine geringfügige Abnahme der Katalysatoraktivität und Selektivität zu verzeichnen ist.

5

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur katalytischen Reduktion durch Umsetzung einer anorganischen oder organischen Verbindung, enthaltend wenigstens eine Wasserstoff-Akzeptorgruppe mit Wasserstoff, wobei die Umsetzung in Gegenwart  
10 wenigstens eines erfindungsgemäßen Katalysators, wie zuvor beschrieben, erfolgt.

Bevorzugt eignen sich die erfindungsgemäßen Katalysatoren zur Hydrierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- und Dreifachbindungen.  
15

Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

20

Beispiele

I. Katalysatorherstellung

25

Katalysator 1:

850 ml Glaskugeln aus Natronkalkglas mit dem Durchmesser 1 mm werden mit 850 ml Schleifsand aus Siliciumcarbid in einem rotierenden Kolben 24 Stunden lang vermischt. Man gießt die Kugeln auf  
30 eine Nutsche mit Lochplatte und wäscht den Sand mit Wasser heraus. Anschließend werden die aufgerauten Glaskugeln auf eine G3-Nutsche gegeben. Die so behandelten Glaskugeln wiesen ein Porenvolumen, das unterhalb der Bestimmungsgrenze der Hg-Porosimetrie lag, und eine BET-Oberfläche von  $0,024 \text{ m}^2/\text{g}$  auf. Man setzt  
35 eine Lösung von 10 g Zinn(II)chlorid und 20 ml konzentrierter Salzsäure in 2 l Wasser an und lässt diese in 2 Minuten durch die Glaskugeln durchsickern. Danach wird mit 2 l Wasser nachgespült. Anschließend lässt man eine Lösung von 0,4 g Palladiumchlorid und  
40 2 ml konzentrierter Salzsäure in 2 l Wasser wiederum in 2 Minuten durch die Glaskugelschicht sickern und spült wiederum mit Wasser nach. Die gesamte Prozedur wird noch fünfmal wiederholt. Danach werden die aktivierten Kugeln über Nacht bei  $75^\circ\text{C}$  und 100 mbar getrocknet.

45

Ein Drittel der aktivierten Glaskugeln werden in ein Doppelmantelglasrohr von 1 m Länge und 2,2 cm Durchmesser gefüllt. An das



## 24

- Glasrohr ist eine Schlauchpumpe zur Umwälzung von Flüssigkeit und ein Thermostat zur Beheizung über den Mantel angeschlossen. In das Rohr füllt man eine Lösung von 14,2 g Natriumhypophosphit, 32,8 g Ammoniumchlorid und 47,5 ml 25%iges Ammoniak in 412 ml
- 5 Wasser ein, schaltet die Umwälzpumpe ein und heizt mit dem Thermostaten auf eine Innentemperatur von 58 °C. Anschließend fügt man eine Lösung von 265 mg Natriumtetrachloropalladat und 1 mg Hexachloroplatinsäure in 10 ml Wasser zu. Unter heftiger Gasentwicklung werden die Glaskugeln sofort schwarz. Nach 5 Minuten
- 10 lässt man die Flüssigkeit ab, spült mit Wasser nach und trocknet über Nacht bei 75 °C und 100 mbar. Eine Analyse zeigt, dass sich 87,4 % des angebotenen Palladiums und 77 % des Platins auf dem Träger abgeschieden haben. Der Beschichtungsvorgang wird mit jeweils einem weiteren Drittel des aktivierten Trägers wiederholt.
- 15 Zum Schluss werden alle drei Portionen zum Katalysator 1 vermischt.

## Katalysator 2:

- 20 Aufrauen und Aktivierung mit Zinn und Palladium werden wie bei Katalysator 1 beschrieben mit Glaskugeln aus Natronkalkglas mit einem Durchmesser von 2 mm wiederholt. Die aufgerauten Glaskugeln wiesen ein durch Hg-Porosimetrie bestimmtes Porenvolumen von
- 25 0,005 ml/g und eine BET-Oberfläche von 0,018 m<sup>2</sup>/g auf.

- 270 ml der aktivierten Glaskugeln werden in das Beschichtungsrohr gefüllt. Man fügt eine Lösung von 32,4 g Natriumhypophosphit, 72,9 g Ammoniumchlorid und 108 ml 25%iges Ammoniak in 540 ml Wasser hinzu und erwärmt unter Umpumpen auf 42 °C. Anschließend wird
- 30 eine Lösung von 542 mg Natriumtetrachloropalladat und 2,05 mg Hexachloroplatinsäure in 17 ml Wasser zugefügt und unter weiterem Umwälzen auf 46 °C erwärmt. Nach 5 Minuten wird die Flüssigkeit abgelassen und der Trägerkatalysator mit Wasser nachgespült. Der
- 35 Katalysator wird anschließend über Nacht bei 75 °C und 100 mbar getrocknet. Der Vorgang wird noch zweimal wiederholt und die drei Portionen zu der Katalysatorprobe 2 gemischt.

## Katalysator 3:

- 40 1 mm Glaskugeln werden wie bei Katalysator 1 beschrieben aufgeraut und aktiviert.
- 270 ml der aktivierten Glaskugeln werden in das Beschichtungsrohr gefüllt. Man fügt eine Lösung von 168 mg Natriumtetrachloropalladat und 0,70 mg Hexachloroplatinsäure, 80 mg Dinatriumwolframat, 30,6 g Ammoniumchlorid und 45 ml 25%iges Ammoniak in 438 ml Was-
- 45

## 25

ser hinzu und erwärmt auf 42 °C unter Umwälzen. Anschließend gibt man eine Lösung von 13,6 g Natriumhypophosphit in 14,6 g Wasser dazu und erwärmt weiter auf 46 °C. Nach 5 Minuten lässt man die Lösung ab und spült mit Wasser nach. Die anschließende Analyse zeigt, dass sich 88 % des Palladiums und 39 % des Platins abgeschieden haben. Das Verfahren wird in gleicher Weise mit den beiden anderen Dritteln des aktivierten Trägers wiederholt, und anschließend werden die drei Teile zu Katalysator 3 vereinigt. Die Analyse zeigte einen Palladiumgehalt von 180 mg/kg.

10

Katalysator 4:

Das zur Herstellung von Katalysator 1 beschriebene Verfahren wird unter Weglassen der Platinsäure wiederholt. Die Analyse zeigte einen Gehalt von 115 mg/kg Palladium.

15

Katalysator 5:

Das zur Herstellung von Katalysator 3 beschriebene Verfahren wird unter Weglassen des Aufrauungsschritts wiederholt. Die Analyse zeigte einen Gehalt von 210 mg/kg Palladium.

20

Katalysator 6:

25

Das zur Herstellung von Katalysator 3 beschriebene Verfahren wird wiederholt, wobei die Oberfläche nicht mechanisch, sondern durch Ätzen mit Flusssäure aufgeraut wurde.

30

Katalysator 7:

220 ml Glaskugeln mit 1 mm Durchmesser werden wie bei Katalysator 1 beschrieben aufgeraut und aktiviert. Der Träger wird anschließend in dem Beschichtungsrohr mit einer Lösung von 187,2 mg Rutheniumchlorid und 10 ml 25%iges Ammoniak in 200 ml Wasser versetzt und unter Umwälzen auf 27 °C erwärmt. In zwei Portionen wird eine Lösung von 200 mg Natriumborhydrid in 10 ml Wasser zuge-  
setzt. Nach 20 Minuten wird auf 40 °C aufgeheizt und weitere  
15 Minuten bei dieser Temperatur umgewälzt. Nach dem Ablassen der Flüssigkeit wird der Katalysator mit Wasser nachgewaschen und bei 75 °C und 100 mbar getrocknet.

35

40

Die Analyse zeigt, dass 87 % des angebotenen Rutheniums auf dem Träger abgeschieden waren.

45

## 26

## Katalysator 8: Vergleichsbeispiel mit einem porösen Träger

375 ml Kugeln aus  $\alpha$ -Aluminiumoxid mit einem Durchmesser von 1 bis 1,5 mm werden wie bei Katalysator 1 beschrieben mit Zinn und Palladium aktiviert. Sie werden anschließend in den Rohrreaktor gefüllt und mit einer Lösung von 41,9 g Ammoniumchlorid, 18,6 g Natriumhypophosphit und 62 ml 25%iges Ammoniak in 600 ml Wasser versetzt und auf 60 °C erwärmt. Man gibt eine Lösung von 346 mg Natriumtetrachloropalladat und 1,5 mg Hexachloroplatinsäure in 13 ml Wasser zu und erwärmt auf 40 °C. Nach 10 Minuten lässt man die Flüssigkeit ab und wäscht den Katalysator mit Wasser nach.

Die Prozedur wird noch einmal wiederholt, und die beiden Anteile werden zu Katalysator 8 vereinigt.

## Katalysator 9:

700 ml Kugeln aus besplittetem Steatit (mit einem durch Hg-Porosimetrie bestimmten Porenvolumen von 0,011 ml/g und einer BET-Oberfläche von 0,031 m<sup>2</sup>/g) mit einem Durchmesser von 2 - 3 mm werden zweimal wie bei Katalysator 1 beschrieben mit Palladiumchlorid und Zinnchlorid behandelt. 340 ml der aktivierten Kugeln werden in den Beschichtungsreaktor gefüllt. Nach Zugabe einer Lösung von 18,6 g Natriumhypophosphit, 41,9 g Ammoniumchlorid und 62 ml 25%iges Ammoniak in 500 ml Wasser wird unter Umpumpen auf 29 °C erwärmt. Anschließend wird eine Lösung von 83,4 mg Natriumtetrachloropalladat und 4,8 mg Hexachloroplatinsäure in 8 ml Wasser zugesetzt und die Mischung weiter umgewälzt. Nach 15 Minuten wird die Flüssigkeit abgelassen, der Katalysator mit Wasser salzfrei gespült und bei 75 °C im Vakuum getrocknet. Der Vorgang wird noch einmal wiederholt und danach werden beide Portionen zu Katalysator 9 vermischt. Eine Analyse zeigt, dass sich 95 % des Palladium und 100 % des Platins auf dem Träger abgeschieden haben.

## Katalysator 10:

700 ml Kugeln aus Steatit mit einem Durchmesser von 1,5 - 2,5 mm (mit einem Porenvolumen unterhalb der Bestimmungsgrenze der Hg-Porosimetrie und einer BET-Oberfläche von 0,005 m<sup>2</sup>/g) werden zweimal wie bei Katalysator 1 beschrieben mit Palladiumchlorid und Zinnchlorid behandelt. 340 ml der aktivierten Kugeln werden in den Beschichtungsreaktor gefüllt. Nach Zugabe einer Lösung von 18,6 g Natriumhypophosphit, 41,9 g Ammoniumchlorid und 62 ml 25%iges Ammoniak in 500 ml Wasser wird unter Umpumpen auf 44 °C geheizt. Anschließend wird eine Lösung von 83,4 mg Natriumtetrachloropalladat und 4,8 mg Hexachloroplatinsäure in 8 ml Wasser

## 27

zugesetzt und die Mischung weiter umgewälzt. Nach 20 Minuten wird die Flüssigkeit abgelassen, der Katalysator mit Wasser salzfrei gespült und bei 75 °C im Vakuum getrocknet. Der Vorgang wird noch einmal wiederholt, und danach werden beide Portionen zu Katalysator 10 vermischt.

## Katalysator 11:

- 10 740 ml (447 g) Polystyrol-Stränglinge der Abmessungen 1 mm Durchmesser und 1,1 mm Länge (mit einem Porenvolumen unterhalb der Bestimmungsgrenze der Hg-Porosimetrie und einer BET-Oberfläche von 0,029 m<sup>2</sup>/g) werden wie bei Katalysator 1 beschrieben mit Zinn und Palladium aktiviert. Die Hälfte des Trägers wird dann in den Beschichtungsreaktor gefüllt und mit einer Lösung von 18,6 g Natriumhypophosphit, 41,9 g Ammoniumchlorid und 62 ml 25%iges Ammoniak  
15 in 620 ml Wasser versetzt und auf 42 °C erwärmt. Man gibt anschließend unter Umpumpen eine Lösung von 346 mg Natriumtetrachloropalladat und 1,43 mg Hexachloroplatinsäure in 10 ml Wasser  
20 dazu. Nach 10 Minuten lässt man die Lösung ab und wäscht mit Wasser nach. Die zweite Hälfte des aktivierten Trägers wird in einem Rührkolben mit denselben Chemikalien wie vorstehend versetzt, wobei man bei 45 °C mit 1000 Upm rührt. Der Katalysator wird abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Beide Teile werden gemischt und bei 50 °C und 100 mbar getrocknet. Die Analyse zeigte, dass  
25 die Edelmetalle quantitativ abgeschieden wurden. Die Analyse zeigt einen Palladiumgehalt von 285 mg/kg.

## Katalysator 12:

- 30 840 ml 3 mm Pellets aus einem Polyamid 6 (Ultramid® B3 der Fa. BASF AG) (mit einem Porenvolumen unterhalb der Bestimmungsgrenze der Hg-Porosimetrie und einer BET-Oberfläche von 0,027 m<sup>2</sup>/g) werden wie bei Katalysator 1 beschrieben mit Zinn und Palladium aktiviert. 240 ml der Pellets werden in das Beschichtungsrohr gefüllt und mit einer Lösung von 9,6 g Natriumhypophosphit, 21,6 g Ammoniumchlorid und 32 ml 25%iges Ammoniak in 160 ml Wasser versetzt und auf 45 °C erwärmt. Man gibt anschließend unter Umpumpen eine Lösung von 137 mg Natriumtetrachloropalladat und 0,52 mg Hexachloroplatinsäure in 10 ml Wasser und anschließend 67,7 mg Dinatriumwolframat in 5 ml Wasser dazu. Nach 25 Minuten lässt man die Lösung ab und wäscht mit Wasser nach. Der Beschichtungsvorgang wird noch mit dem restlichen aktivierten Träger (in 2 Portionen) wiederholt. Zum Schluss werden alle drei Portionen zum  
45 Katalysator 12 vermischt.

## Katalysator 13:

750 ml 3 mm Raschig-Ringe aus Glas (mit einem durch Hg-Porosimetrie bestimmten Porenvolumen von 0,036 ml/g und einer BET-Oberfläche von 0,034 m<sup>2</sup>/g) werden wie bei Katalysator 1 beschrieben mit Zinn und Palladium aktiviert. Ein Drittel der aktivierten Raschig-Ringe werden in ein Doppelmantelglasrohr von 1 m Länge und 2 cm Durchmesser gefüllt. An das Glasrohr ist eine Schlauchpumpe zur Umwälzung von Flüssigkeit und ein Thermostat zur Beheizung über den Mantel angeschlossen. In das Rohr füllt man eine Lösung von 15,6 g Natriumhypophosphit, 35,1 g Ammoniumchlorid und 52 ml 25%iges Ammoniak in 430 ml Wasser ein, schaltet die Umwälzpumpe ein und heizt mit dem Thermostaten auf eine Innentemperatur von 46 °C. Anschließend fügt man eine Lösung von 250 mg Natriumtetrachloropalladat und 1,1 mg Hexachloroplatinsäure in 10 ml Wasser zu. Unter heftiger Gasentwicklung werden die Glasringe sofort schwarz. Nach 5 Minuten lässt man die Flüssigkeit ab, spült mit Wasser nach und trocknet über Nacht bei 75 °C und 100 mbar. Der Beschichtungsvorgang wird mit jeweils einem weiteren Drittel des aktivierten Trägers wiederholt. Zum Schluss werden alle drei Portionen zum Katalysator 13 vermischt. Die Analyse zeigt einen Gehalt von 155 mg/kg Palladium.

## Katalysator 14:

5 mm Glaskugeln aus Natronkalkglas werden wie bei Katalysator 1 aufgeraut und aktiviert. 115 ml der aktivierten Glaskugeln werden in das Beschichtungsrohr gefüllt. Man fügt eine Lösung von 6,8 g Natriumhypophosphit, 15,3 g Ammoniumchlorid und 23 ml 25%iges Ammoniak in 228 ml Wasser hinzu und temperiert unter Umpumpen auf 25 °C. Anschließend wird eine Lösung von 38,8 mg Natriumtetrachloropalladat in 3,8 ml Wasser zugesetzt und weiter umgepumpt. Nach 12 Minuten wird die Flüssigkeit abgelassen und der Trägerkatalysator mit Wasser nachgespült. Der Katalysator wird anschließend über Nacht bei 75 °C und 100 mbar getrocknet. Die Beschichtung wird mit weiteren 115 ml der aktivierten Glaskugeln wiederholt, und beide Portionen werden zu Katalysator 14 vermischt. Der Palladiumgehalt des Katalysators ist 71 mg/kg.

40

## Katalysator 15:

100 ml Kugeln aus Steatit mit einem Durchmesser von 1,5 - 2,5 mm werden zweimal wie bei Katalysator 1 beschrieben mit Palladiumchlorid und Zinnchlorid behandelt. Die aktivierten Kugeln werden in den Beschichtungsreaktor gefüllt. Nach Zugabe einer Lösung von 40 mg Hexachloroplatinsäure (als 1%ige Lösung in Wasser) 21,6 g

## 29

Ammoniumchlorid und 32 ml 25%iges Ammoniak in 220 ml Wasser wird unter Umpumpen auf 24 °C temperiert. Anschließend wird eine Lösung von 200 mg Natriumborhydrid in 7 ml Wasser in zwei Portionen zugesetzt und die Mischung weiter umgewälzt. Nach 40 Minuten wird  
5 die Flüssigkeit abgelassen, der Katalysator mit Wasser salzfrei gespült und bei 75 °C im Vakuum getrocknet. Die Analyse zeigt, dass sich 60 % des Platins auf dem Träger abgeschieden haben.

## II. Anwendungstechnische Eigenschaften

10

Die Eigenschaften der Katalysatoren wurden in der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff (Beispiele B1 bis B19) und in der Hydrierung von 2-Ethylanthrachinon und Hydrodehydrolynalool (Beispiele B20 und B21) überprüft.  
15

Beispiele B1 - B9 und B11 - B19, Vergleichsbeispiel B10:

## Beispiel 1

20

Ein Doppelmantelreaktor mit einem Innendurchmesser von 2,1 cm und einer Länge von 2 m wird mit dem Katalysator 1 beschickt. Bei 40 °C und 50 bar Druck lässt man eine Lösung von 5 g/l Phosphorsäure und 120 mg/l Bromwasserstoff in Wasser mit einer Geschwindigkeit von 250 ml pro Stunde über das Katalysatorbett rieseln.  
25 Gleichzeitig wird mit Hilfe eines Gaskompressors ein Gemisch von 3 % Wasserstoff und 97 % Sauerstoff mit einer Geschwindigkeit von 10400 NL/h von oben nach unten im Kreis über das Katalysatorbett gepumpt. Das Gasgemisch wird mit Hilfe von zwei Massendurchflussmessern für Wasserstoff und Sauerstoff erzeugt. Seine Zusammensetzung wird mit Hilfe eines Wärmeleitdetektors, über den ein kleiner Teilstrom als Abgasstrom geleitet wird, ermittelt und nachgeregelt.  
30

35

Die Menge an durch die Reaktion zu Wasserstoffperoxid und Wasser verbrauchten Wasserstoffs wird aus den eingeleiteten Massenströmen der Gase und aus dem Abgasstrom errechnet.

40

Das aus dem Reaktionsrohr austretende Produktgemisch wird in einem Abscheider noch unter Druck von den Gasen getrennt und flüssig aus der Anlage herausgefördert. Der Massenstrom wird gegen den Zulaufstrom bilanziert. Der Wasserstoffperoxidgehalt in dem flüssigen Austrag wird durch Titration bestimmt.

45

Aus der Masse des Austragsstroms, dem Gehalt an Wasserstoffperoxid und der Menge verbrauchten Wasserstoffs wird die Selektivität

## 30

bezogen auf Wasserstoff errechnet. Die Raum-Zeit-Ausbeute ergibt sich aus der pro Zeiteinheit gebildeten Menge Wasserstoffperoxids bezogen auf das Volumen von 690 ml Katalysatorschüttung in dem Rohrreaktor.

5

Analog der Vorschrift zu Beispiel 1 wurden die Beispiele 1 bis 9 und 11 bis 19 sowie das Vergleichsbeispiel 10 durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Reaktion sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

10

Tabelle 1

15	Nr.	Katalysator Nr.	Flüssig- keits- strom (ml/h)	Gas- strom (Nl/h)	T (°C)	Selektivität (%)	Raum- Zeit- Aus- beute (g/lxh)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Kon- zentra- tion (%)
	B1	1	250	10400	40	61	58	13,1
	B2	1	250	15600	40	65	63	13,9
20	B3	1	500	15600	41	71	77	9,4
	B4	1	500	10400	49	64	95	11
	B5	2	500	10400	38	83	61	7,5
	B6	2	250	10400	40	69	55	12,5
25	B7	2	150	10400	40	65	48	16,9
	B8	3	500	10400	40	59	61	7,4
	B9	3	500	10400	50	52	88	10,1
	VB10	8	500	10400	40	58	8	0,9
30	B11	10	1000	10400	50	84	91	5,3
	B12	10	1000	10400	55	79	103	5,9
	B13	10	500	10400	55	72	96	10,2
	B14	11	250	10400	29	25	25	5,6
	B15	13	250	15600	40	65	34	8,2
35	B16	13	500	15600	40	75	37	4,7
	B17	13	250	15600	50	60	44	10,4
	B18	13	500	10400	50	79	33	4,2
	B19	9	500	10400	40	90	43	5,5

40

Wie das Vergleichsbeispiel 10 mit dem nicht erfindungsgemäßen Katalysator 8 belegt, weisen Katalysatoren auf einem porösen Träger gemäß dem Stand der Technik eine deutlich geringere Aktivität auf, als die erfindungsgemäßen Katalysatoren.

45

## 31

## Beispiel 20: Hydrierung von 2-Ethylanthrachinon

Ein Doppelmantelreaktor mit einem Innendurchmesser von 2,1 cm und einer Länge von 2 m wird mit dem Katalysator 4 beschickt. Bei  
5 40 °C und 10 bar Wasserstoffdruck lässt man eine Lösung von 13 Gew.-% 2-Ethylanthrachinon in einem Gemisch aus 70 Gew.-% eines Kohlenwasserstoffgemischs (Shellsol®) und 30 Gew.-% Tetra-  
butylharnstoff mit einer Geschwindigkeit von 2700 ml/h kontinuierlich über das Katalysatorbett rieseln.

10

Die aus dem Reaktionsrohr austretende hydrierte Arbeitslösung wird in einem Abscheider vom Gas getrennt und flüssig aus der Anlage herausgefördert.

15

Die gaschromatographische Analyse der Arbeitslösung ergab einen Umsatz von 73 % und eine Selektivität von 99,9 % bezüglich 2-Ethylanthrahydrochinon.

## 20 Beispiel 21: Hydrierung von Hydrodehydrolinalool

Katalysator 14 (152 ml) wird zusammen mit Hydrodehydrolinalool in ein Doppelmantelrohr mit 2 cm Durchmesser gefüllt. Mit entsprechenden Pumpen werden die Flüssigkeit und Wasserstoff bei 1,1 bar  
25 und 80 °C mit Querschnittsbelastungen von jeweils 200 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> umgewälzt. Der Acetylenalkohol wird mit einer Umsatzrate von 15 %/h und einer Selektivität > 98 % zu Hydrolinalool hydriert.

30

35

40

45



## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, der wenigstens  
5 ein Platinmetall auf einem nichtporösen nichtmetallischen  
Träger umfasst, wobei man den Träger aktiviert und auf dem  
aktivierten Träger wenigstens ein Platinmetall stromlos ab-  
scheidet, wobei man ein wässriges Medium, das wenigstens eine  
Verbindung oder einen Komplex eines Platinmetalls und wenig-  
10 stens ein Reduktionsmittel umfasst, mit dem Träger in Kontakt  
bringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man den Träger aktiviert,  
indem man ihn mit einem Reduktionsmittel und einem Salz eines  
15 Platinmetalls behandelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei als Träger ein mine-  
ralischer Werkstoff eingesetzt wird, der ausgewählt ist unter  
keramischen Werkstoffen, Gläsern und Mischungen davon.  
20
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man  
die Oberfläche des Trägers vor dem Aktivieren aufräut.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man  
25 einen Träger einsetzt, dessen durch Quecksilber-Porosimetrie  
bestimmtes Porenvolumen höchstens 0,1 ml/g beträgt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man  
zur stromlosen Abscheidung ein wässriges Medium einsetzt, das  
30 zusätzlich wenigstens eine Verbindung eines Metalls der 6.,  
7. oder 1. Nebengruppe, der Eisen-Gruppe oder des Bismuts um-  
fasst.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man  
35 zur stromlosen Abscheidung ein wässriges Medium einsetzt, das  
zusätzlich wenigstens einen Liganden umfasst, der zur Kom-  
plexbildung mit dem Platinmetall befähigt ist.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man  
40 zur stromlosen Abscheidung ein Reduktionsmittel mit einem  
Standard-Potential von höchstens +0,5 V einsetzt.
9. Katalysator, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der  
Ansprüche 1 bis 8.

## 33

10. Platinmetall-Katalysator, mit einem nichtporösen nichtmetallischen Träger und einer darauf aufgetragenen katalytisch aktiven Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Beschichtung auf der Trägeroberfläche immobilisierte, diskrete Platinmetallpartikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von weniger als etwa 1  $\mu\text{m}$  umfasst.
11. Verwendung eines Katalysators gemäß Anspruch 9 oder 10 zur Hydrierung von anorganischen und organischen Verbindungen.
12. Verwendung nach Anspruch 11, wobei die anorganische Verbindung molekularer Sauerstoff ist und Wasserstoffperoxid erhalten wird.
13. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid durch Direktsynthese, wobei man einen Katalysator gemäß Anspruch 9 oder 10 in einem flüssigen Medium mit Sauerstoff und Wasserstoff in Kontakt bringt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei man den Katalysator in einem flüssigen Medium mit einem Sauerstoff-Wasserstoff-Gemisch mit einem Mischungsverhältnis im Bereich von etwa 5:1 bis 100:1 in Kontakt bringt.
15. Verfahren zur katalytischen Reduktion durch Umsetzung einer anorganischen oder organischen Verbindung, enthaltend wenigstens eine Wasserstoff-Akzeptorgruppe, mit Wasserstoff, wobei die Umsetzung in Gegenwart wenigstens eines Katalysators nach Anspruch 9 oder 10 erfolgt.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/11347

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 B01J23/42 B01J23/62 B01J37/02 C23C18/44 C23C18/18 C01B15/029 C07B31/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C23C C01B B01J C07B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC, IBM-TDB		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 11 12 814 B (JEAN EMILE JOSEPH LOISELEUR) 17 August 1961 (1961-08-17) claim example 2	1,3,5, 7-10
Y	WO 99 32398 A (AKZO NOBEL NV ;HERRMANN WOLFGANG (SE); NYSTROEM MATS (SE); WANNGAA) 1 July 1999 (1999-07-01) cited in the application the whole document	1-15
Y	EP 0 878 235 A (AKZO NOBEL NV ;EKA CHEMICALS AB (SE)) 18 November 1998 (1998-11-18) cited in the application the whole document	1-15
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
20 December 2001		03/01/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer Zuurdeeg, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/EP 01/11347

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 19 43 213 A (SCHERING AG) 19 May 1971 (1971-05-19) the whole document -----	1-11
X	DE 26 07 988 A (BBC BROWN BOVERI & CIE) 11 August 1977 (1977-08-11) claims 1-4,6,7 example 1 -----	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Int'l Application No

PCT/EP 01/11347

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1112814	B	BE 572358 A CH 391974 A FR 1249858 A GB 922402 A US 3105772 A	15-05-1965 06-01-1961 03-04-1963 01-10-1963
WO 9932398	A 01-07-1999	AU 1994399 A AU 1994499 A CN 1283165 T CN 1283166 T EP 1042220 A1 EP 1042221 A1 WO 9932398 A1 WO 9932399 A1 US 6210651 B1 US 6299852 B1	12-07-1999 12-07-1999 07-02-2001 07-02-2001 11-10-2000 11-10-2000 01-07-1999 01-07-1999 03-04-2001 09-10-2001
EP 0878235	A 18-11-1998	EP 0878235 A1 BR 9801535 A CA 2235981 A1 CN 1198365 A JP 10309477 A KR 269538 B1 NO 982015 A PL 326147 A1 US 6207128 B1	18-11-1998 02-03-1999 05-11-1998 11-11-1998 24-11-1998 16-10-2000 06-11-1998 09-11-1998 27-03-2001
DE 1943213	A 19-05-1971	DE 1943213 A1	19-05-1971
DE 2607988	A 11-08-1977	CH 606475 A5 DE 2607988 A1	31-10-1978 11-08-1977

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/11347

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 B01J23/42 B01J23/62 B01J37/02 C23C18/44 C23C18/18 C01B15/029 C07B31/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C23C C01B B01J C07B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC, IBM-TDB		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 11 12 814 B (JEAN EMILE JOSEPH LOISELEUR) 17. August 1961 (1961-08-17) Anspruch Beispiel 2	1,3,5, 7-10
Y	WO 99 32398 A (AKZO NOBEL NV ;HERRMANN WOLFGANG (SE); NYSTROEM MATS (SE); WANNGAA) 1. Juli 1999 (1999-07-01) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-15
Y	EP 0 878 235 A (AKZO NOBEL NV ;EKA CHEMICALS AB (SE)) 18. November 1998 (1998-11-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-15
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist 'Z' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 20. Dezember 2001		Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts 03/01/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Zuurdeeg, B

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/11347

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 19 43 213 A (SCHERING AG) 19. Mai 1971 (1971-05-19) das ganze Dokument -----	1-11
X	DE 26 07 988 A (BBC BROWN BOVERI & CIE) 11. August 1977 (1977-08-11) Ansprüche 1-4,6,7 Beispiel 1 -----	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/11347

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1112814	B	BE 572358 A CH 391974 A FR 1249858 A GB 922402 A US 3105772 A	15-05-1965 06-01-1961 03-04-1963 01-10-1963
WO 9932398	A 01-07-1999	AU 1994399 A AU 1994499 A CN 1283165 T CN 1283166 T EP 1042220 A1 EP 1042221 A1 WO 9932398 A1 WO 9932399 A1 US 6210651 B1 US 6299852 B1	12-07-1999 12-07-1999 07-02-2001 07-02-2001 11-10-2000 11-10-2000 01-07-1999 01-07-1999 03-04-2001 09-10-2001
EP 0878235	A 18-11-1998	EP 0878235 A1 BR 9801535 A CA 2235981 A1 CN 1198365 A JP 10309477 A KR 269538 B1 NO 982015 A PL 326147 A1 US 6207128 B1	18-11-1998 02-03-1999 05-11-1998 11-11-1998 24-11-1998 16-10-2000 06-11-1998 09-11-1998 27-03-2001
DE 1943213	A 19-05-1971	DE 1943213 A1	19-05-1971
DE 2607988	A 11-08-1977	CH 606475 A5 DE 2607988 A1	31-10-1978 11-08-1977